

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-061030

(43)Date of publication of application : 17.03.1988

(51)Int.Cl. C08J 5/18
C08J 7/00
C08J 7/00

(21)Application number : 61-205577

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1986

(72)Inventor : NOJIRI HITOSHI
KITAI KATSUHIRO
ONARI YOSHIHIDE
KIDO MASAMICHI
YAMAMOTO TSUNEO

(54) POLYIMIDE FILM AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively obtain the tilted film, having remarkably improved adhesive property, capable of providing adhesive property also to a thick film and useful as electric insulating film, etc., by subjecting a film with reduced content of residual volatile substances therein to corona discharge treatment.

CONSTITUTION: A polyimide film is, for example, heat-treated to provide the film with $\leq 0.45\text{wt}\%$ content of residual volatile substances, to which corona discharge treatment is applied e.g. at $30\text{W}600\text{W}/\text{m}^2/\text{min}$, etc., to give the aimed film having oxygen/carbon ratio on a film surface increased by 0.01W0.1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-61030

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 J 5/18
7/00

識別記号

CFG
CFG
3 0 3

庁内整理番号

7258-4F
7206-4F
7206-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ポリイミドフィルム及びその製造法

⑯ 特 願 昭61-205577

⑰ 出 願 昭61(1986)9月1日

⑱ 発 明 者	野 尻	仁 志	滋賀県大津市比叡辻1丁目25-1
⑱ 発 明 者	北 井	勝 弘	滋賀県大津市下阪本5丁目9-17
⑱ 発 明 者	大 成	義 秀	滋賀県大津市比叡辻1丁目25-1
⑱ 発 明 者	貴 堂	雅 路	滋賀県大津市日吉台4丁目19の5
⑱ 発 明 者	山 本	恒 雄	滋賀県大津市比叡辻2-1-2-124
⑲ 出 願 人	鐘淵化学工業株式会社		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人	弁理士 伊丹 健次		

明 細 書

1. 発明の名称

ポリイミドフィルム及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. フィルム中の残揮発物量が0.45重量%以下で、且つフィルム表面の酸素/炭素比が0.01~0.1増加している事を特徴とするポリイミドフィルム。

2. フィルム中の残揮発物量が0.45重量%以下のフィルムをコロナ放電処理する事を特徴とするポリイミドフィルムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は耐熱性ポリイミドフィルム及びその製造法に関し、更に詳しくはフィルム中の残揮発物量とフィルム表面の酸素/炭素比を制御することによって接着性を改善したポリイミドフィルムとその製造法に関するものである。

「従来技術と問題点」

ポリイミドフィルムは耐熱性、耐寒性、耐薬品

性、電気絶縁性、機械的強度等の優れた諸特性を有し、これら諸特性を利用して、電気絶縁フィルム、断熱フィルム、フレキシブルプリント配線板のベースフィルム等に広く利用されている。ポリイミドフィルムの主要用途であるフレキシブルプリント配線板ベース材や電気絶縁フィルム等の用途では、接着材を介し銅箔と接着されたり、接着剤コーティングによりアブリエグ化する、フッ素樹脂との複合化をする等のケースが多く、従ってフィルムの接着能力が重要な特性となっている。

従来の高分子フィルムにおける接着付与技術では火炎処理、コロナ処理、紫外線処理、アルカリ処理、プライマー処理、サンドブラスト処理等が行われている。ポリイミドフィルムもこのような一般的技術の中で耐熱性フィルムの目的を満足しうる方法を利用しており、サンドブラスト処理やアルカリ処理等が行われているのが現状である。

しかし乍ら、これらの方法はいずれも製品化されたフィルムに更に後処理を施す事により接着能力を向上させようとするものである。従って、こ

これらの方法はフィルム形成工程で既に接着能力の優れたものを作り出す方法ではないため、後処理前の製品フィルムの接着能力の変動や後処理法の安定性、均質性等の点で問題が生じる場合があり、接着能力を改善したフィルムを安定的に供給する事は基本的に困難である。又、実用面からは新たな工程を要し、コストの上昇を招く事は避けられない。これらはフッ素樹脂との複合フィルムにおいても同様であり、従来の技術では高いピール強度を安定的に実現する事は困難であった。

「問題点を解決するための手段」

本発明者らはかかる実情に鑑み、これらの技術課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、フィルム中の残揮発物量とフィルム表面の酸素/炭素比を制御する事によって高い接着能力を持つフィルムを提供できる事を見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の第1はフィルム中の残揮発物量が0.45重量%以下で、且つフィルム表面の酸素/炭素比が0.01~0.1増加している事を特徴と

$$\text{残揮発物量 (\%)} = \frac{(W_0 - W)}{W_0} \times 100$$

W₀ : 150℃で10分乾燥後の重量

W : 450℃で20分加熱処理後の重量

本発明のポリイミドフィルムは、従来のポリイミドフィルムと異なり、フィルム中の残揮発物量は0.45重量%以下であり、好ましくは0.1~0.4重量%である。上限値は接着性の到達レベルにより、又、下限値は他の特性とのバランスにより決定される。

本発明で云うフィルム表面の酸素/炭素比は、XPSを用いてフィルム表面の酸素/炭素比とフィルム研削面の酸素/炭素比との差で示すことができる。本発明のフィルムはフィルム表面の酸素/炭素比がフィルム研削面に比して0.01~0.1、好ましくは0.02~0.08増加しているものである。

本発明のポリイミドフィルムは公知の各種原料から得られるものであり、特別な制限は何ら存在しない。しかし乍ら諸特性のバランス面より、ポ

するポリイミドフィルムを、本発明の第2はフィルム中の残揮発物量が0.45重量%以下のフィルムをコロナ放電処理する事を特徴とするポリイミドフィルムの製造法をそれぞれ内容とするものである。

本発明者らは、従来のポリイミドフィルムがソルベントキャスト法で製造される事から、フィルム表面に機械的に脆弱な層が形成され、これが接着性を阻害するものと考えて各種の改善法を検討してきた。現在実施されているサンドブラスト処理やアルカリ処理は、いずれもこれらの脆弱層の除去によるものであると解釈できる。しかし乍ら、このような表面層に着目するのみならず、フィルム全体の改質についても鋭意研究を続けた結果、フィルム全体が示す残揮発物量及びフィルム表面の酸素/炭素比が接着能力を左右する事を見出したものである。

本発明において、フィルム中の残揮発物量とは水分を除く揮発物量であり、下記の式により定義されるものである。

リ-〔N、N'-P、P'-オキシジフェニレン-ビロメリット〕-イミドからなるポリイミドフィルムが好ましい。又、ポリイミドフィルムの製法はイミド化剤を用いた方法(ケミカルキュア法)であるか、加熱によるだけの方法(ドライアップ法)であるかにはこだわらないが、ケミカルキュア法による方が、その効果がより顕著であることから好ましい。

本発明のポリイミドフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、好ましくは10~125μm、更に好ましくは50~125μmである。

本発明の効果は50μm以上のフィルムに於いて特に顕著となる。即ち、従来のポリイミドフィルムでは、接着能力向上の為に多大な後処理を要するとか、両面ともに向上させる事が困難である等の弱点が存在していたが、本発明の方法によれば容易に両面共向上させることが可能である。

本発明の残揮発物量を0.45重量%以下とする具体的方法としては、例えば加熱処理を施す方法を挙げることができる。

即ち、300℃以上の高温下で必要十分なる加熱処理を施すのであるが、この時の時間と温度は本発明の目的を達する範囲内で容易に設定する事ができる。一つの目安としては、第1図に示した斜線部の範囲が効果的である。

本発明の加熱処理は生産工程における最高温度のもとでの条件の目安であるが、必ずしも生産工程の中で行う場合に限られず、別工程を設けて実施する事も可能である。

フィルム表面の酸素/炭素比を従来のポリイミドフィルムよりも0.01~0.1増加させる具体的方法の例としては、コロナ放電処理、プラズマ処理等がある。しかし乍らプラズマ処理は大掛かりの設備を要するのでコロナ放電処理が簡便である。コロナ放電処理は本発明の目的に達するように片面処理、両面処理、部分的処理及びその処理レベルと処理回数を適宜設定する事は容易である。一つの目安としては10~1000W/㎡/分、好ましくは30~600W/㎡/分が効果的である。

本発明は必要に応じて、他の公知の後処理法を

与することができる。更に本発明によれば、フッ素樹脂との複合フィルムのピール強度も安定的に高い値を実現することが可能である。

「実施例」

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制約を受けるものではない。

実施例1~4

ピロリット酸二無水物と4、4'-ジアミノジフェニルエーテルからなる50μm厚みのポリイミドフィルムを作製した。

このフィルムを用いて更に加熱処理を施し、フィルム中の残揮発物量の異なるフィルムを作製し更に得られたフィルムにコロナ放電処理を200W/㎡/分の条件下で両面処理を施した。

このフィルムを用いて残揮発物量、表面酸素/炭素比の増加及び接着強度等を測定した。結果を第1表に示す。

本発明の方法によれば、全ての測定に於いて銅と接着剤の間の破壊を生じる程にフィルムの接着

更に適用することも可能である。

「作用・効果」

ポリイミドフィルムの接着能力について、フィルム中の残揮発物量との関係、更には残揮発物量と酸素/炭素比との関係を論じた報告は過去において見当たらない。

本発明者らは、フィルムの加工工程に於いてなされる加熱処理によりフィルムの接着能力が変化する事を見出すと共に、残揮発物量を減じたフィルムに更に表面酸素増加処理を行う事により高接着性のフィルムを得る事を見出した。そのメカニズムは必ずしも明らかではないが、フィルム中の残揮発物中に表面酸素増加処理に対して阻害作用を生ぜしめる物質が含まれており、該物質が残揮発物と共に除去又は減少せしめられることにより本発明の効果が奏されるものと推定される。

本発明によれば、通常の表面処理では到達できない高いレベルの接着性を実現可能である。又、本発明によれば、従来の後処理法では不可能な50~125μm等の肉厚フィルムにも接着性を付

能力を高める事が可能であることが分かる。

比較例1~4

実施例と同様にして、50μm厚みのポリイミドフィルムを作製し、接着強度等を調べた結果を比較例1として第1表に示した。

又、このフィルムに450℃×6分間加熱処理を施したフィルムの接着強度等を測定した結果を比較例2として示した。

更に、比較例1のフィルムを実施例1と同様の条件にてコロナ放電処理を1回及び10回行ったフィルムの接着強度等を測定した結果を比較例3、4として示した。

第1表の結果から、本発明によらない場合には接着強度が不十分か、著しい伸びの低下を示す事が理解される。又、後処理を何回にわたって実施しても接着性は不十分である事が判る。

実施例5~7

実施例1と同じ方法にて75μm厚みのポリイミドフィルムを作製した。

このフィルムを用いて、450℃のもとで1分

間加熱処理を行い、更に得られたフィルムにコロナ放電処理及びプラズマ処理を施し、フィルム表面の酸素/炭素比増加の異なるフィルムを作製し、接着強度等を調べた結果を第1表に示した。本発明によれば高接着性のフィルムが得られる事が判る。

比較例5～7

実施例5～7と同様に75 μ m厚みのポリイミドフィルムを作製し、その接着強度等の測定結果を比較例5に示した。

又、このフィルムを用いて、コロナ放電処理を400W/m²/分の条件で1回及び20回処理した場合の接着強度等の測定結果を比較例6、7として第1表に示した。本発明に比べて不満足の結果である事が判る。

第1表

	残存物量 (wt%)	酸素/炭素 比の増加	接 着 強 度		引張破断伸び	
			A面	B面	MD	TD
実施例1	0.05	0.047	全C/A	全C/A	55	61
2	0.11	0.050	全C/A	全C/A	81	78
3	0.28	0.039	全C/A	2.5 4/5	89	84
4	0.44	0.055	2.4 5/6	2.3 3/6	86	91
比較例1	0.55	0.000	1.3	1.0	85	80
2	0.08	0.000	全C/A	全C/A	48	56
3	0.53	0.038	1.0	1.1	92	88
4	0.56	0.042	1.5	1.6	93	85
実施例5	0.40	0.022	2.3 2/6	2.4 3/6	92	93
6	0.38	0.075	2.5 4/6	2.4 3/6	86	89
7	0.37	0.090	2.7 5/6	全C/A	90	91
比較例5	0.52	0.000	0.6	0.7	95	87
6	0.50	0.045	0.7	0.7	92	95
7	0.53	0.060	1.3	1.4	92	89

註(1) 接着強度

接着剤：ナイロン/エポキシ系

パターン巾：1.5mm巾(網結35 μ m)

90度はくり、50mm/min

註(2) 引張破断伸び

15mm巾

チャック間隔：100mm

テストスピード：200mm/min

註(3) 第1表中の数値はポリイミドフィルム/

接着剤間の破壊時の値：kg/cm

全C/A：6本が全て全/接着剤間の破壊

X/6：6本のうちX本がC/A破壊

実施例8～11

実施例1～4と同様の方法で第2表に示す各種のポリイミドフィルムを50 μ m厚みにて作製し、残存物量、表面酸素/炭素比増加と接着強度等を調べた結果を第2表に示す。

本発明によれば高接着性のフィルムが得られる事が判る。

第2表

	酸無水物	ジ ア ミ ン	残存物量 (wt%)	酸素/炭素 比増加	接 着 強 度	
					A面	B面
実施例8	PMDA	PPD	0.326	0.032	2.5 4/6	2.4 3/6
9	BPDA	ODA	0.382	0.045	2.4 3/6	2.4 3/6
10	BPDA	PPD	0.431	0.035	2.3 2/6	2.5 2/6
11	PMDA	PPD1/ODA4	0.237	0.029	2.5 5/6	2.3 5/6

註(1)：PMDA：ピロリット酸二無水物

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

PPD：パラフェニレンジアミン

ODA：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

註(2)：PPD1/ODA4はPPD 1モルに対してODA 4モルの比率を意味する

実施例12

実施例3の50 μ mポリイミドフィルムの片面に、表面処理した厚さ12.5 μ mのFEPフィルムを熱ラミネートしたフッ素樹脂との複合フィルムを作製し、FEP同志が重なるようにヒートシールし、テストスピード300mm/minのもとでTはくりテストを行い、ピール強度を求めた結果、400g/0.5インチ巾と優れた値が得られた。

比較例8

比較例1のポリイミドフィルムを使用した以外は実施例12とほぼ同様にしてピール強度を求めた結果は、150g/0.5インチ巾であった。

比較例9

比較例2のポリイミドフィルムを使用した以外は実施例12と同様の方法でピール強度を調べた結果、ピール強度は300g/0.5インチ巾であった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は加熱処理温度と加熱処理時間との関係を示すグラフである。

